

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11349625 A

(43) Date of publication of application: 21.12.99

(51) Int. Cl

**C08F 8/00****B01J 20/26****C08J 3/12****C08J 3/24****C08L101/14**

(21) Application number: 10179574

(22) Date of filing: 10.06.98

(71) Applicant:

**SANYO CHEM IND LTD**

(72) Inventor:

**DATE MASASHI  
IWASAKI YOSHIYUKI  
TAKAI HITOSHI  
TANAKA KEIJI**

**(54) PREPARATION OF WATER ABSORBENT AND WATER ABSORBENT****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a water absorbent wherein the water retention and the absorption under a load are balanced at a high level by improving the surface-crosslinking process.

**SOLUTION:** A solution containing a crosslinking agent in the state of droplets with an average particle size of

200 microns or smaller is sprayed onto and mixed with a water-absorbing resin particle which is not surface-crosslinked and has an average particle size of from 200 to 500 µm, wherein the content of particles of 100 µm or smaller is 3 wt% or lower and wherein the water retention against physiological saline is 50 g/g or larger, and heated to obtain a water absorbent wherein the water retention and the absorption under a load are well balanced and high.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-349625

(43)公開日 平成11年(1999)12月21日

(51)Int.Cl.\*

識別記号

F I

C 0 8 F 8/00

C 0 8 F 8/00

B 0 1 J 20/26

B 0 1 J 20/26

D

C 0 8 J 3/12

C 0 8 J 3/12

Z

3/24

3/24

Z

C 0 8 L 101/14

C 0 8 L 101/14

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平10-179574

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(22)出願日

平成10年(1998)6月10日

(72)発明者 伊達 雅志

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(72)発明者 岩崎 義行

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(72)発明者 高井 等

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吸水剤の製造法および吸水剤

(57)【要約】

【課題】 表面架橋プロセスを改善して、保水量と荷重下での吸収量の双方が高いレベルでバランスが取れた吸水剤を得る。

【解決手段】 平均粒径200～500ミクロンで、100ミクロン以下の粒子の含有量が3質量%以下であり、生理食塩水に対する保水量が50g/g以上表面架橋されていない吸水性樹脂の粒子に、架橋剤含有液を平均粒径200ミクロン以下の液滴の状態で噴霧混合して加熱することで、保水量と荷重下での吸収量とがバランスして優れた吸水剤を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径200～500ミクロンで、100ミクロン以下の粒子の含有量が3質量%以下であり、生理食塩水に対する保水量が50g/g以上の表面架橋されていない吸水性樹脂(A1)の粒子に、架橋剤含有液(B)を平均粒径200ミクロン以下の液滴の状態で噴霧混合して加熱することを特徴とする表面架橋された吸水剤(A2)の製造法。

【請求項2】 架橋剤含有液(B)をノズルより噴出させる際にエアーを混合して平均粒径が200ミクロン以下の液滴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 吸水性樹脂(A1)の粒子を攪拌しながら、(B)の液滴を噴霧混合する請求項1または2記載の製造法。

【請求項4】 吸水性樹脂(A1)の粒子の攪拌を、複数のパドルを備えた攪拌軸を有する混合機(C)を用いて行い、且つ、回転するパドルの先端の線速度が250～3000m/分で攪拌を行う請求項3記載の製造法。

【請求項5】 混合機(C)が、その内壁面に、高さ0.1～1cm、上部面積0.09～9cm<sup>2</sup>の角柱または円柱状の複数の突起部分を有する混合機である請求項4記載の製造法。

【請求項6】 該突起部分各々が、パドルの回転する円周面の延長上の内壁面に位置する請求項5記載の製造法。

【請求項7】 混合機内面の少なくとも突起部分以外の表面部分の材質がテフロンである請求項4～6のいずれか記載の製造法。

【請求項8】 吸水性樹脂(A1)が、酸基を有するラジカル重合性モノマー及び/又は加水分解により酸基を形成するラジカル重合性モノマー、架橋剤及び必要によりグラフト基剤を主構成成分とする重合成分を水溶液重合し、必要により加水分解して中和し、乾燥、粉碎して得られる粒子である請求項1～7のいずれか記載の製造法。

【請求項9】 吸水性樹脂(A1)の生理食塩水に対する保水量が50g/g以上であり、且つ、20g/cm<sup>2</sup>の荷重下における吸収量が10g/g以下である請求項1～9のいずれか記載の製造法。

【請求項10】 吸水性樹脂(A1)の保水量と、表面架橋して得られる吸水剤(A2)の保水量の差が20g/g以下であり、且つ、下記①～④の要件を満足する請求項1～8のいずれか記載の製造法。

- ①生理食塩水に対する保水量が35g/g以上、
- ②20g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が25g/g以上、
- ③40g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が15g/g以上、
- ④60g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が10g/g以上。

【請求項11】 吸水性樹脂(A1)の粒子の表面近傍が、架橋剤含有液(B)を平均粒径200ミクロン以下の液滴の状態で噴霧して架橋された吸水剤(A2)であって、吸水性樹脂(A1)の保水量と吸水剤(A2)の保水量との差が20g/g以下であり、且つ下記①～④の要件を満足する吸水剤。

- ①生理食塩水に対する保水量が35g/g以上、
- ②20g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が25g/g以上、
- ③40g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が15g/g以上、
- ④60g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が10g/g以上。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は吸水剤の製造法および吸水剤に関する。更に詳しくは、保水力が高く、且つ荷重下における吸収性能にも優れる吸水剤の製造法および吸水剤に関するものである。

## 【0002】

【発明が解決しようとする課題】紙オムツ等の吸収性物品に用いられる吸水性樹脂あるいは吸水剤は、着用者の体重が加わらない状態での保水量と、体重の加わった状態での荷重下吸収量の双方がバランスが取れて高いレベルであることが要望されている。この要望に対応して、荷重下における吸収量を高める方法として、吸水性樹脂粒子の表面近傍を架橋剤で架橋する、いわゆる表面架橋方法が従来から数多く提案されている。

【0003】この表面架橋プロセスにおいて重要な点は、架橋剤の浸透度合(粒子表面からの架橋の深さ)のコントロール、並びに吸水性樹脂粒子を均一に表面架橋することにある。架橋剤の浸透度合のコントロールに関する技術としては、①溶解度パラメーターの異なる架橋剤を併用する方法(例えば、特開平6-184320号公報)や吸水性樹脂粒子の含水率を制御する方法が提案されている。各粒子を均一に架橋させる技術としては、②混合機内壁面を特定の材質とし、高速攪拌下で水性架橋剤液を添加混合する方法(例えば、特開平4-114738号公報)；③特定の範囲の平均粒径及び粒径分布を持つ重合体粉体の表面を架橋処理する方法(例えば、特開平2-196802号公報、特開平9-309916号公報)等が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の表面架橋技術では、荷重下における吸収量を上げるに伴い、保水量の低下が大きいことから、双方を高いレベルでバランスさせるには限度があり、必ずしも満足のいくものではなかった。従来は、幼児用の紙おむつが吸水性樹脂の主用途であったことから、上記のような吸水性樹脂でも使用可能であった。しかし、大人用紙おむつの吸水

性樹脂の適用が進むにつれて、一度に多量に排泄される尿を効率よく保水する能力と、大人の体重が加わった状態のような高荷重下での吸収能力とがバランスして高いレベルにある吸水性樹脂あるいは吸水剤の出現が望まれている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、表面架橋プロセスを改善して、保水量と荷重下での吸収量の双方が高いレベルでバランスが取れた吸水剤を得るべく銳意検討した結果、本発明に到達した。

【0006】すなわち本発明は、平均粒径200～500ミクロンで、100ミクロン以下の粒子の含有量が3質量%以下であり、生理食塩水に対する保水量が50g/g以上の表面架橋されていない吸水性樹脂(A1)の粒子に、架橋剤含有液(B)を平均粒径200ミクロン以下の液滴の状態で噴霧混合して加熱することを特徴とする表面架橋された吸水剤の製造法；並びに、吸水性樹脂(A1)の粒子の表面近傍が、架橋剤含有液(B)を平均粒径200ミクロン以下の液滴の状態で噴霧して架橋された吸水剤(A2)であって、吸水性樹脂(A1)の保水量と吸水剤(A2)の保水量との差が20g/g以内であり、且つ下記①～④の要件を満足する吸水剤である。

- ①生理食塩水に対する保水量が35g/g以上、
- ②20g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が25g/g以上、
- ③40g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が15g/g以上、
- ④60g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が10g/g以上。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明において、吸水性樹脂(A1)としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和塩の架橋体、自己架橋型ポリアクリル酸部分中和塩、デンプン-アクリル酸グラフト共重合体部分中和塩の架橋物、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニール-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリル酸塩-アクリルアミド共重合体架橋物、ポリアクリルアミド架橋物またはこの加水分解物、アクリル酸と2-アクリルアミド-2メチルプロパンスルホン酸共重合体の塩の架橋物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体塩の架橋物、架橋カルボキシメチルセルロース塩などの吸水性樹脂の1種以上が挙げられる。

【0008】上記において塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アミン塩(メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミン塩；トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミン塩など)などの塩が挙げられる。好ましい塩はナトリウム塩、カリウム塩である。

## 【0009】上記のうちで好ましい吸水性樹脂(A1)

は、最終的に得られる吸水性樹脂の吸収性能を考慮すると、アクリル酸及び／またはその塩を主構成単位とするエチレン性不飽和单量体の架橋重合体(ポリアクリル酸部分中和塩の架橋体、自己架橋型ポリアクリル酸中和塩、デンプン-アクリル酸グラフト共重合体部分中和塩の架橋物など)である。特に好ましい樹脂は、酸基を有するラジカル重合性モノマー及び／又は加水分解により酸基を形成するラジカル重合性モノマーと架橋剤及び必要によりグラフト基剤からなる重合成分を水溶液重合し、必要により加水分解して中和し、乾燥、粉碎して得られる粒子状の吸水性樹脂である。更に好ましくは、吸収性能に優れ、水可溶性成分量の少ない樹脂が得られると言う点で、ラジカル重合性モノマーとしてアクリル酸を使用し、架橋剤として2個以上のラジカル重合性二重結合を有する化合物を使用して重合し、その後中和して得られる吸水性樹脂である。

【0010】吸水性樹脂(A1)の製造法については特に限定ではなく、ラジカル重合開始剤を使用する水溶液重合法、懸濁重合法、逆相懸濁重合法、光開始重合法、電子線や紫外線などで重合を開始させる方法など從来から公知の重合方法で製造される。好ましくは、重合設備が比較的安価で、重合時の温度制御が不要な水溶液断熱重合法である。

【0011】(A1)の粒子の形状については特に制限はなく、破碎状、リン片状、パール状、造粒状などのいずれの形状でもよいが、紙おむつ用途でのパルプ等の繊維状物とのからみが良く、繊維状物からの脱落が少ないとする点で、乾燥、粉碎して得られる破碎状の粒子が好ましい。

【0012】本発明の方法において、(A1)の粒子径と微粒子の含有量が重要なファクターである。(A1)の粒子径に関しては、通常、平均粒径が200～500ミクロン、好ましくは250～450ミクロンである。平均粒径が200ミクロン未満の場合、架橋剤含有液(B)の液滴と(A1)との均一混溶性が低下し、表面架橋後の保水量の低下が大きくなることがある。一方、平均粒径が500ミクロンを超える場合についても、架橋剤含有液(B)の液滴と(A1)との均一混溶性が低下し、表面架橋後の保水量の低下が大きくなるとともに、吸収速度が遅くなると言う別の問題が生じる。(A1)の微粒子含量も重要なファクターであり、100ミクロン以下の微粒子の含有量は3質量%以下、好ましくは2質量%以下である。100ミクロン以下の粒子の含有量が3質量%を超える場合、架橋剤含有液(B)の液滴と(A1)との混合の均一性が不充分となる。上記のような平均粒径と100ミクロン以下の微粒子含量の(A1)を得るために、必要により、通常の方法(例えば、篩い操作や風力分級など)で粒度調整を行う。

【0013】本発明の方法で使用される表面架橋されていない吸水性樹脂(A1)の生理食塩水に対する保水量

は通常50g/g以上、好ましくは55g/g以上である。また、20g/cm<sup>2</sup>の荷重下における生理食塩水に対する吸収量が10g/g以下である。(A1)の保水量が50g/g未満の場合、表面架橋によって荷重下における吸水量の大きな樹脂を得たとしても、保水量が低下することから、保水量と荷重下吸収量とのバランスに侵れた樹脂を得ることが難しくなる。

【0014】吸水性樹脂(A1)の含水率については特に制限されないが、通常、10質量%以下、好ましくは7質量%以下である。含水率が10質量%を越える場合、架橋剤含有液(B)の(A1)の粒子内部への浸透が助長され、(A1)の粒子の表面近傍への架橋剤の浸透度合いを制御して効率的な表面架橋を行わせることが難しくなる。

【0015】本発明において架橋剤含有液(B)としては、通常、架橋剤、水および有機溶剤からなる混合水溶液が使用される。架橋剤としては、(A1)の官能基と反応しうる基を2個以上有する架橋剤が通常使用される。架橋剤としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物、グリセリン、エチレングリコール等の多価アルコール類、エチレンカーボネート類、ポリアミドポリアミンエビクロルヒドリン樹脂等のポリアミン樹脂類、エチレンジアミン等のポリアミン化合物、アジリジン化合物等が挙げられる。好ましくは、比較的低い温度で架橋反応を行うことができると言う点で、ポリグリシジル化合物およびポリアミン樹脂類である。これらの架橋剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0016】架橋剤の(A1)に対する使用量は、架橋剤の種類、得られる吸水剤(A2)の性能目標などによって種々変化させることができるが、通常(A1)の質量に基づいて0.005~2質量%、好ましくは、0.01~1質量%、特に好ましくは0.05~0.5質量%である。架橋剤の使用量が0.005質量%未満の場合、表面の架橋度が不足し、荷重下吸収量の向上効果が不十分となる。一方、架橋剤の使用量が2質量%を越える場合、荷重下吸収量の向上は図れるが、表面の架橋が過度となりすぎて保水量が低下し、荷重下吸収量と保水量とを高いレベルでバランスさせることが難しくなる。

【0017】本発明において、(A1)の粒子内部への架橋剤の浸透度合いの調節、および(A1)と架橋剤との反応性を制御するために、(A1)に対する水の添加量をコントロールすると同時に、有機溶剤が併用される。水の使用量は、得られる吸水剤(A2)の目標性能により種々変化させることができ、且つ従来の表面架橋の方法よりも少ない使用量でよいが、(A1)の質量に基づいて、通常1~8質量%、好ましくは2~6質量%である。水の使用量が1質量%未満の場合、架橋剤の

(A1)の粒子内部への浸透が不充分となり、荷重下における吸収量、特に高い荷重下(例えば、60g/cm<sup>2</sup>)における吸収量の向上効果が乏しくなる。一方、水の使用量が8質量%を超える場合、架橋剤の(A1)の粒子内部への浸透が過度となり、荷重下における吸収量の向上は認められるものの、保水量が低下すると言う問題を生じ、荷重下吸収量と保水量とを高いレベルでバランスさせることが難しくなる。

【0018】水と併用して使用される溶媒の種類については特に限定ではなく、従来から公知の溶媒が使用可能であり、架橋剤の(A1)の粒子内部への浸透度合い、架橋剤の反応性等を考慮して適宜選択して使用することができるが、好ましくは、比誘電率が2.5以上のアルコール系有機溶剤を少なくとも1種含有する有機溶媒を使用することである。このような有機溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メタノール等が挙げられる。このような溶媒は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。溶媒の使用量は、溶媒の種類により変化させることができるが、(A1)の質量に基づいて、通常1~8質量%、好ましくは2~6質量%である。また、水に対する溶媒の比率についても任意に変化させることができ、質量基準で通常20~80質量%、好ましくは30~70質量%である。

【0019】本発明において、架橋剤含有液(B)の液滴の平均粒径を200ミクロン以下とすることが必要条件である。好ましくは100ミクロン以下、更に好ましくは50ミクロン以下、特に好ましくは30ミクロン以下である。液滴の平均粒径が200ミクロンを超える場合、(A1)と(B)との均一混合性が不十分となり、保水量の低下が大きくなるだけでなく、荷重下吸収量性能の向上効果も不十分なものとなる。更に、保水量や荷重下吸収量のバラツキが大きくなる。(B)の液滴径を制御する方法としては、(B)を液体加圧式ノズルから噴出する方法、(B)をノズルより噴出させると同時にエアーを混合して噴霧してミスト化する方法等が挙げられる。好ましくは、平均粒径の細かい液滴が得られる点で、(B)をノズルより噴出させると同時にエアーを混合して噴霧する方法である。

【0020】(B)の混合時に必要により用いるエアーの圧力は、ノズルの形状、ノズルのサイズ、ノズル噴出口の径、架橋剤含有液(B)の種類や粘度、流量等の条件によって変化させることができるが、通常0.3~3.0kg/cm<sup>2</sup>の範囲である。エアーの圧力が0.3kg/cm<sup>2</sup>未満の場合、エアーの混合によって(B)の液滴の径を小さく制御する効果が不十分となる。一方、エアーの圧力が3.0kg/cm<sup>2</sup>を超える場合、(B)の噴霧圧力が大きすぎて(A1)の飛散が生じ、逆に均一混合性が不十分となるケースがある。特に、高速攪拌型混合機に、このようなノズルを設置して

(B) を噴霧するような場合、エアーの過度の圧力が高速攪拌機内の(A1)の攪拌効果を損なう原因になる。一方、架橋剤含有液(B)は、加圧状態、無加圧状態のいずれの状態で供給してもよいが、加圧状態の場合の圧力は通常0.3~3kg/cm<sup>2</sup>の範囲であることが好ましい。

【0021】本発明において、(A1)と(B)の液滴との混合は、通常(A1)の攪拌下に行う。好ましくは複数のパドルが付いた攪拌軸を有する混合機(C)を使用して(A1)を高速攪拌しながら(B)を噴霧混合することである。このような混合機(C)としては、高速攪拌混合が可能であれば特に制限はないが、例えば、タービュライザー(ホソカワミクロン株式会社製)等が粉体と液体を連続的に混合できることから好ましい。混合時の攪拌速度は、通常、パドルの先端の線速度が250~3000m/分、好ましくは300~2500m/分の範囲となるようにして行う。パドル先端の線速度が250m/分未満の場合、(B)を細かい液滴にして噴霧したとしても、(A1)の攪拌効果が小さいために、(A1)と(B)との均一混合性が不十分となる。一方、パドル先端の線速度が3000m/分を超える場合、高速攪拌による機械的剪断力によって(A1)が壊れ、微粒子の含有量が増えることがあるので好ましくない。また、攪拌機に過度の負荷がかかり、連続混合攪拌機にとって好ましい条件ではない。

【0022】混合機(C)の内壁面に突起部分を有する混合機を用いることにより、均一混合性は更に高まる。この効果は、本発明者らにとどまらず意外であったが、該突起部分の効果は、突起部分が吸水性樹脂(A1)及び/または(A1)と(B)の混合物の混合機内での流れを乱すことにより、混合性が向上したことによると推定される。該突起部分の形状は、上記効果が得られるものであれば特に制限されるものではないが、角柱状または円柱状の形状が好ましい。

【0023】該突起物のサイズは、混合機の大きさ、パドルの数および単位時間当たりの処理量によって適宜選択することができる。該突起部分の高さは、好ましくは0.1~1.0cm、より好ましくは0.2~0.6cmである。突起部分の高さが0.1cm未満の場合、突起部分を設けた効果が現れない。一方、突起部分の高さが1.0cmを超える場合、攪拌部分と混合機内壁の隙間を大きく取る必要があり、混合機(C)の攪拌による均一混合効果が低下する。該突起部分の上部面積は0.09~9cm<sup>2</sup>であることが好ましい。より好ましくは0.15~2.5cm<sup>2</sup>である。上部面積が0.09cm<sup>2</sup>未満の場合、突起を設けた効果が乏しくなる。一方、上部面積が9cm<sup>2</sup>を超える場合、突起どうしの間に(A)と(B)の混合物が堆積する等の問題が起こる場合があり、このような堆積物の発生は、混合の均一性を妨げる原因となる。

【0024】該突起部分を設ける位置については、突起部分の各々がパドルの回転する円周面の延長上の内壁面に位置することが好ましい。混合機(C)の内面は、(A1)と(B)との混合物の(C)の内面への付着を防止すると言う観点から、少なくとも突起部分以外の表面部分の材質がテフロン等の付着性の低い材質であることが好ましい。更に好ましくは、該突起部分の表面についてもテフロン等の付着性の低い材質とすることである。付着性の高い材質、例えばステンレスを内面材質とした場合、長期間の運転において固い凝集物が内壁表面に付着、堆積することがあり、好ましくない。

【0025】(A1)の粒子に(B)の液滴を噴霧して混合して、加熱反応を行う。加熱反応の方法は、従来公知の方法および装置で行うことができる。例えば、回転式乾燥機、パドルドライヤー、ナウター型乾燥機、ロータリーキルン等を使用することができる。加熱反応の条件は、架橋剤の種類、使用量、得られる吸水剤(A2)の性能目標等により適宜選択することができるが、例えばポリグリシジル化合物を架橋剤として使用する場合、通常100~160°Cの温度で、20~60分間の加熱することで実施される。本発明の方法において、(B)に架橋反応の促進剤(例えば、アジピン酸、酢酸などの有機カルボン酸化合物；メルカプトエタノール、チオリング酸、メルカプト酢酸などのチオール化合物；トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどの1価アミン化合物等)を共存させることにより、架橋反応の効率を向上させることができる。また、表面架橋して得られた吸水剤(A2)に更に追加の表面架橋を施して、2段階で表面架橋を行ってよい。

【0026】本発明の実施により、表面架橋前の吸水性樹脂(A1)の保水量と、(A1)の粒子を表面架橋して得られる吸水剤(A2)の保水量の差が20g/g以下であり、且つ、下記①~④の要件を満足する吸水剤の製造法を提供する。

- ①生理食塩水に対する保水量が35g/g以上、
- ②20g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が25g/g以上、
- ③40g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が15g/g以上、
- ④60g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が10g/g以上。

好ましくは、吸水性樹脂(A1)の保水量と吸水剤(A2)の保水量の差が15g/g以下であり、且つ下記①~④の要件を満足する吸水剤の製造法である。

- ①生理食塩水に対する保水量が37g/g以上、
- ②20g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が30g/g以上、
- ③40g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が20g/g以上、
- ④60g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸

吸収量が15g/g以上。

【0027】本発明の方法は、吸収性能の均一性の点において、従来の表面架橋技術に比べて優れている。すなわち、架橋剤含有液(B)を細かい液滴の状態で(A1)に噴霧混合し、加熱反応せしめること、及びこれらの操作が連続的に実施できるプロセスであることから、得られる吸水剤(A2)を5分間隔で各100gのサンプリングを5回以上行ったときの、保水量、荷重下吸収量の標準偏差 $\sigma$ が平均値の3%以内であると言う極めて均一性に優れた吸水剤の製造法である。更に、表面架橋操作を長時間連続的に実施しても粒子同士の凝集による塊状物の生成が極めて少ない特徴がある。また、本発明の製造法では表面架橋の反応効率が向上することから、使用した架橋剤の残存が少なく、実質上ほとんどゼロである。

【0028】本発明の実施により得られる吸水剤(A2)は、表面架橋前の吸水性樹脂(A1)の保水量と、表面架橋後の吸水剤(A2)の保水量の差が20g/g以下であり、且つ、下記①~④の要件を満足する優れた吸収特性を示す。

- ①生理食塩水に対する保水量が35g/g以上、
- ②20g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が25g/g以上、
- ③40g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が15g/g以上、
- ④60g/cm<sup>2</sup>荷重下における生理食塩水に対する吸収量が10g/g以上。

【0029】本発明の方法における任意の段階で、防腐剤、防かび剤、抗菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、芳香剤、消臭剤、無機質微粉末、有機質纖維状物などを添加することができ、その量は得られた吸水剤に対して通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下である。また、本発明の吸水剤を更に造粒や成型を行ってもよい。

#### 【0030】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。生理食塩水に対する保水量、20g/cm<sup>2</sup>、40g/cm<sup>2</sup>、60g/cm<sup>2</sup>の荷重下における吸収量は下記の方法により測定した。以下、特に定めない限り、%は質量%を示す。

【0031】<保水量>250メッシュのナイロン網で作成したティーバッグ(縦20cm、横10cm)に吸水性樹脂1,000gを入れ、生理食塩水(NaCl濃度0.90%)のイオン交換水溶液中に60分間浸漬した後、15分間吊るして水切りしてから、ティーバッグごと遠心脱水機に入れて、150Gで90秒間遠心脱水を行い、余剰水を除去する。遠心脱水後の増加質量を測定し、保水量とした。

<荷重下吸収量>250メッシュのナイロン網を底面に

貼ったプラスチック製円筒(内径25mm、高さ30m)内に吸水性樹脂0.160gを入れて均一に均し、この吸水性樹脂の上に外径25mmでスムーズに円筒内を上下する100gの分銅を乗せる。この時の荷重は約20g/cm<sup>2</sup>に相当する。生理食塩水60mlの入ったシャーレー(直径:12cm)の中に吸水性樹脂と分銅の入ったプラスチック円筒をナイロン網側を下面にして浸し、放置する。吸水性樹脂が生理食塩水を吸収して増加した質量を60分後に測定し、その値を吸水剤1g当たりの値に換算して20g/cm<sup>2</sup>の荷重下における吸収量とした。40g/cm<sup>2</sup>、60g/cm<sup>2</sup>の荷重下における吸収量は、各々同じ外径の200g、300gの分銅を使用して同様の測定を行うことによって求められる。

#### 【0032】吸水性樹脂の製造例1

アクリル酸2000部、架橋剤としてペンタエリスリトールトリアリルエーテル6部、イオン交換水5377部を混合して重合性单体量水溶液を作成し、溶液温度が5°Cとなるまで冷却した後、この溶液を断熱重合可能な重合槽に投入した。溶液中に窒素ガスを導入することにより、溶液中の溶存酸素量を0.2ppm以下とした。この重合溶液に1%過酸化水素水溶液10部、0.5%L-アスコルビン酸水溶液10部、10%のV-50(和光純薬工業製アゾ系触媒)水溶液10部を添加した。約20分後に重合開始を示す温度上昇が確認され、約2.5時間後に最高温度に到達した。更に4時間熟成して含水ゲル状重合体を得た。この含水ゲル状重合体を小型ニードルを用いて小片に碎断した後、これに50%のNaOH水溶液1600部を添加し、重合体中のカルボキシル基の約72モル%をナトリウム塩とした。この中和された含水ゲル状重合体を150°Cの熱風で含水率が約4%となるまで乾燥した後、粉碎して22メッシュの金網を通過し、119メッシュの金網を通過しない部分をとって、粒子状の吸水性樹脂(1)を得た。吸水性樹脂(1)の粒度分布を測定した結果、平均粒径は380ミクロン、100ミクロン以下の微粒子を0.4%含有していた。吸水性樹脂(1)の性能評価結果を表1に示す。

#### 【0033】吸水性樹脂の製造例2

アクリル酸2000部および水4100部からなる溶液に、冷却下、50%NaOH水溶液1600部を添加してアクリル酸の約72モル%をナトリウム塩とした。架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド6部を加えて溶解させた後、更に冷却して溶液温度を5°Cとした。この重合溶液を断熱重合可能な重合槽に投入し、溶液中に窒素ガスを導入することにより、溶液中の溶存酸素量を0.2ppm以下とした。この重合溶液に、1%過酸化水素水溶液10部、0.5%L-アスコルビン酸水溶液10部、10%のV-50水溶液10部を添加した。約30分後に重合開始を示す温度上昇が確認さ

れ、約3時間後に最高温度に到達した。更に4時間熟成して含水ゲル状重合体を得た。この含水ゲル状重合体を小型ニーダーを用いて小片に砕断した後、150°Cの熱風で含水率が約4%となるまで乾燥した後、粉碎して22メッシュの金網を通過し、119メッシュの金網を通過しない部分をとて、粒子状の吸水性樹脂(2)を得た。吸水性樹脂(2)の粒度分布を測定した結果、平均粒径は375ミクロン、100ミクロン以下の微粒子を0.7%含有していた。吸水性樹脂(2)の性能評価結果を表1に示す。

#### 【0034】実施例1

高速攪拌混合機としてタービュライザー(ホソカワミクロン製；ハイテックミキサーHX-2)を使用した。この混合機内面は6mm厚さのテフロン樹脂で被覆されおり、20個のパドルを有し、パドルの相対する箇所に高さ0.2cm、上部面積0.16cm<sup>2</sup>の角柱状で且つ表面をテフロン樹脂で覆った突起物が固定されている。吸水性樹脂のタービュラーザーへの供給には、供給フィーダー(ファイントロンFT-25；ホソカワミクロン製)を設置した。架橋剤含有液は、エチレングリコールジグリシジルエーテル、水、ジエチレングリコール(比誘電率：31.7)を5/22/13比率で、あらかじめ混合して作成した。架橋剤含有液の供給は、タービュラーザーの原料投入口に挿入され、パドルの約1cm上に固定されたエアートマイジングノズル(スプレーセットアップ番号：SU1)を用いて行った。このエアートマイジングノズルには、架橋剤含有液供給用の滴下用定量ポンプとエアー供給用のエアー圧力レギュレーターが接続されており、架橋剤含有液の供給と同時にエアーを供給して、噴霧状態で架橋剤含有液を添加した。液滴径はエアー圧力によって調節される。タービュライザーの回転速度を2160rpmにセットし(パドル先端部の線速度：407m/分)、吸水性樹脂を50kg/時間の速度でタービュラーザーのサンプル投入口から連続添加すると同時に、架橋剤含有液を0.4kg/時間の速度、且つエアー圧を0.8kg/cm<sup>2</sup>に制御して供給し、吸水性樹脂に連続噴霧し混合した。架橋剤含有液の平均液滴径は1.5～2.0ミクロンであった。

タービュラーザーの取り出し口から排出された吸水性樹脂と架橋剤含有液の混合物は、加熱ジャケットを備えた加熱機(内面がテフロン樹脂で被覆されておらず、角柱状突起物をもたない以外はタービュライザーと同種構造)に連続供給して加熱反応を行なった。この時の反応温度は140°C、加熱機内の滞留時間は約30分である。吸水剤(イ)の排出開始から、5分間隔で、各回約100gの吸水剤のサンプリングを5回実施した。各サンプルを22メッシュの金網を通過させて、吸水剤(イ)-1～(イ)-5を得た。各サンプルにおいて、10メッシュを通過しなかった粗い粒子の含有量の平均値は0.2%であり、塊状物の発生はほとんど見られなかった。

かった。吸水剤(イ)-1～(イ)-5の性能評価結果を表2および表3に示す。

#### 【0035】実施例2

実施例1において、エアー圧0.8kg/cm<sup>2</sup>に代え、0.5kg/cm<sup>2</sup>とする以外は実施例1と同様にして吸水剤(ロ)-1～(ロ)-5を得た。この時の架橋剤含有液の平均液滴径は4.5～6.0ミクロンであった。各サンプルにおいて、10メッシュを通過しなかった粗い粒子の含有量の平均値は0.4%であり、塊状物の発生はほとんど見られなかった。吸水剤(ロ)-1～(ロ)-5の評価結果を表3および表4に示す。

#### 【0036】実施例3

実施例1において、吸水性樹脂(1)に代えて、吸水性樹脂(2)を使用する以外は実施例1と同様にして吸水剤(ハ)を得た。各サンプルにおいて、10メッシュを通過しなかった粗い粒子の含有量の平均値は0.3%であり、塊状物の発生はほとんど見られなかった。吸水剤(ハ)の性能評価結果の平均値を表5に示す。

#### 【0037】比較例1

実施例1において、エアートマイジングノズルを用いずに、タービュラーザーに直接接続された滴下用定量ポンプで架橋剤含有液を連続滴下して供給する以外は実施例1と同様にして比較吸水剤(ニ)-1～(ニ)-5を得た。この時の架橋剤含有液の平均液滴径は約4.00～6.00ミクロンであった。各サンプルの10メッシュを通過しなかった粗い粒子の含有量の平均値は5.3%であり、この物は固い塊状物であった。比較吸水剤(ニ)-1～(ニ)-5の評価結果を表4及び表5に示す。

#### 【0038】比較例2

実施例1において、エアー圧0.8kg/cm<sup>2</sup>に代え、0.3kg/cm<sup>2</sup>とする以外は実施例1と同様にして比較吸水剤(ホ)を得た。この時の架橋剤含有液の平均液滴径は2.10～2.50ミクロンであった。各サンプルの10メッシュを通過しなかった粗い粒子の含有量の平均値は2.6%であり、この物は固い塊状物であった。比較吸水剤(ホ)の評価結果の平均値を表5に示す。

#### 【0039】

##### 【表1】

	保水量 (g/g)	荷重下吸収量 (g/g)	水可溶性 成分量 (%)
吸水性樹脂1	5.7	9	7
吸水性樹脂2	5.4	7	9

\* 荷重下吸収量 2.0 : 2.0 g/cm<sup>2</sup>の荷重下における吸収量

## 【0040】

【表2】

	保水量 (g/g)	荷重下吸収量 (g/g)
実施例1		40
吸水剤(イ)-1	41.5	23.0
吸水剤(イ)-2	41.7	23.2
吸水剤(イ)-3	41.2	23.5
吸水剤(イ)-4	41.3	22.7
吸水剤(イ)-5	41.0	23.8
平均値	41.4	23.2
標準偏差σ	0.22	0.38

\*荷重下吸収量40: 40 g/cm<sup>2</sup>の荷重下における吸収量

## 【0041】

【表3】

	保水量 (g/g)	荷重下吸収量 (g/g)
実施例2		40
吸水剤(ロ)-1	41.3	22.8
吸水剤(ロ)-2	40.8	23.7
吸水剤(ロ)-3	41.6	22.7
吸水剤(ロ)-4	41.1	22.5
吸水剤(ロ)-5	40.7	23.3
平均値	41.3	23.0
標準偏差σ	0.33	0.44

## 【0042】

【表4】

	保水量 (g/g)	荷重下吸収量 (g/g)
比較例1		40
比較吸水剤(二)-1	38.4	17.5
比較吸水剤(二)-2	36.0	21.4
比較吸水剤(二)-3	37.8	18.4
比較吸水剤(二)-4	36.3	20.8
比較吸水剤(二)-5	35.4	20.1
平均値	36.8	19.6
標準偏差σ	1.13	1.47

## 【0043】

【表5】

	保水量 (g/g)	荷重下吸水量 (g/g)		
	20	40	60	
吸水剤(イ)	41.4	34.4	23.2	20.4
吸水剤(ロ)	41.3	33.8	23.0	19.8
吸水剤(ハ)	40.4	33.1	21.8	18.2
比較吸水剤(二)	36.8	29.7	19.6	13.5
比較吸水剤(ホ)	36.2	31.2	19.8	14.3

## 【0044】

【発明の効果】本発明の製造法では、表面架橋時の架橋剤含有液の液滴の平均粒径を200ミクロン以下にコントロールして吸水性樹脂に噴霧混合することから、表面架橋の均一性が著しく改善され、粒子同士の凝集による塊状物生成がほとんどない。従って、バラツキの少ない均一な性能を有する吸水剤が製造できるとともに、従来の表面架橋技術に比べて表面架橋による保水量の低下も

少ない。その結果、保水量と荷重下吸水量とが高いレベルでバランスした、従来にない吸水剤を製造することができる。特に高荷重下における吸収性能に優れる特長がある。更に、表面架橋に使用する架橋剤の残存も少なく、ほとんどゼロである。以上の効果を奏すことから、本発明の吸水剤は、紙おむつ、生理用ナプキンなどの吸収性物品に好適に使用できる。

## フロントページの続き

(72)発明者 田中 敏次  
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内